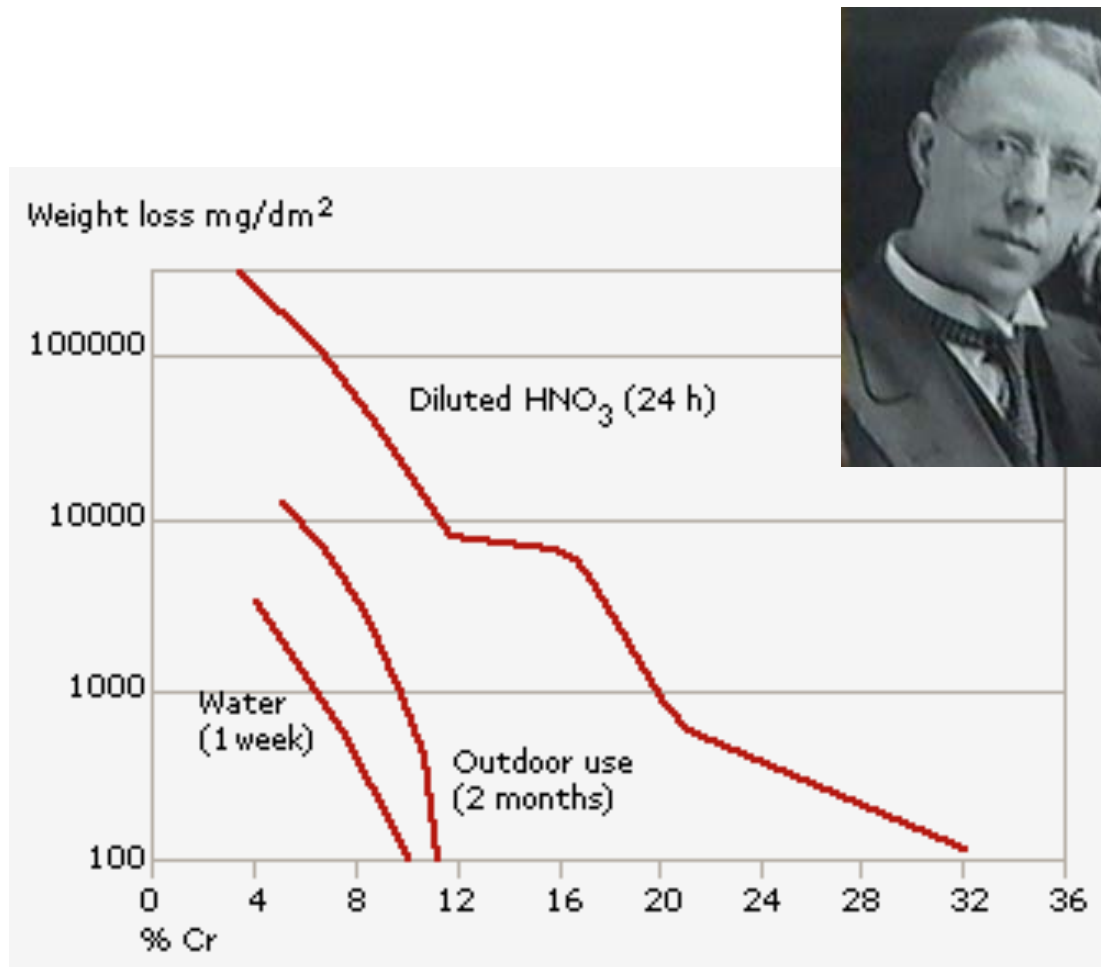


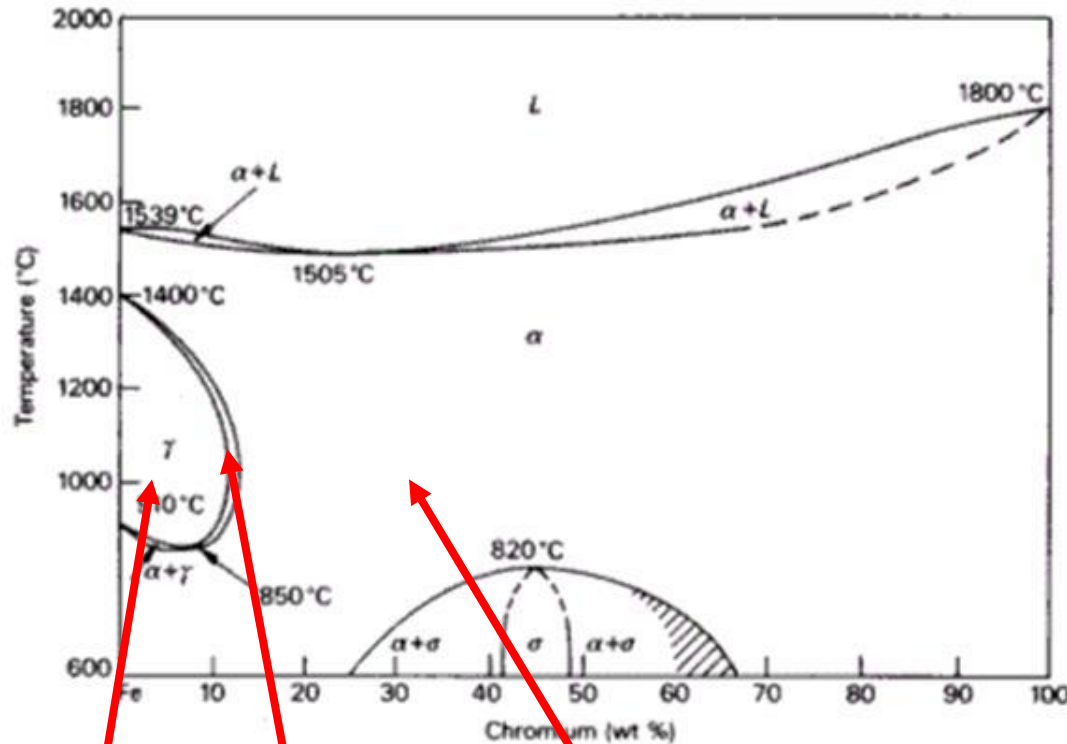
STAINLESS STEELS

The stainless steels owe their resistance to corrosion to the presence of chromium.

Brearley discovered this fact more or less accidentally in 1913.

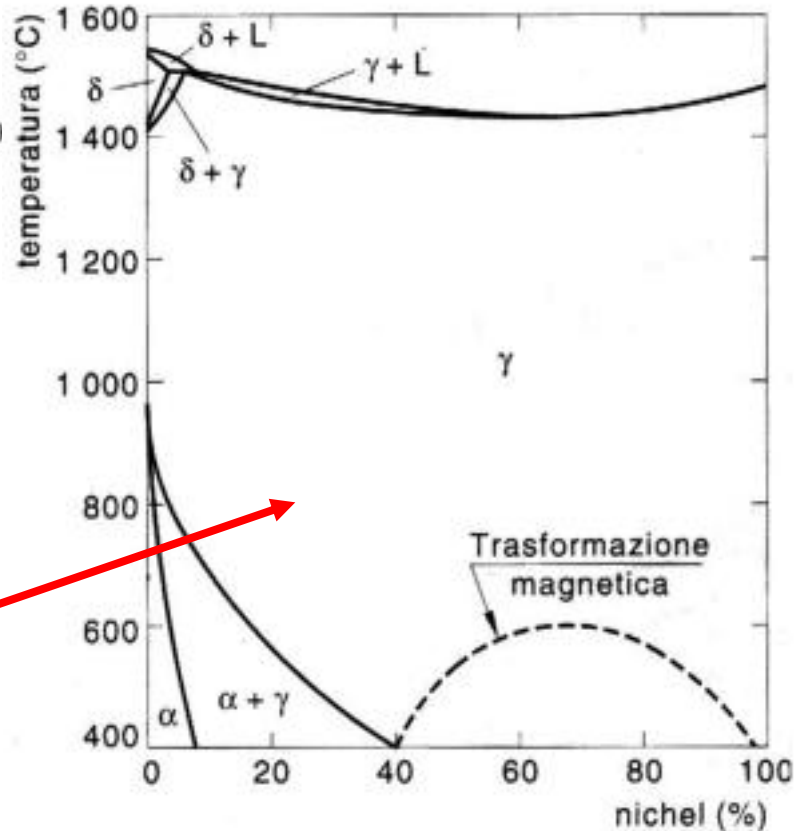


New York's Chrysler Building



esistenza di una fase "sigma", la cui formazione è lenta a T minori di 600 °C, mentre la massima velocità si ha a T = 650-900°C. Questa fase può essere presente negli acciai inossidabili, specialmente con alti tenori di cromo, sia da quelle che si verificano nell'austenite.

La presenza della fase sigma è da considerarsi deleteria sia per quanto riguarda la tenacità, sia per quanto concerne la resistenza alla corrosione

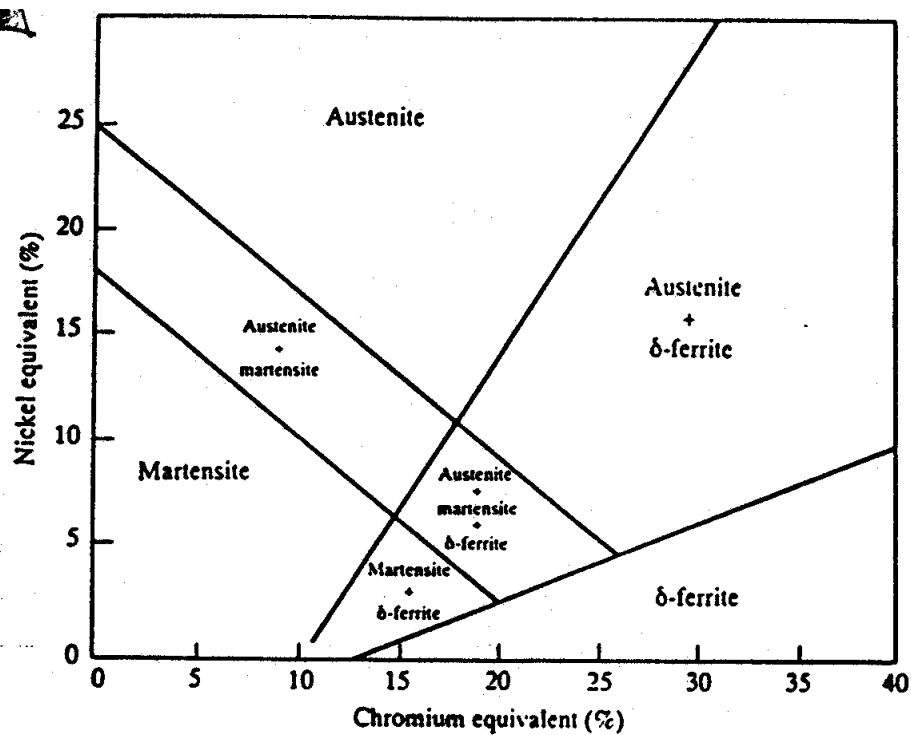


Acciai inox **MARTENSITICI**

Acciai inox **FERRITICI**

Acciai inox **DUPLEX**

Acciai inox **AUSTENITICI**



Schaeffler diagram - modified (After Schneider¹)

The **Cr equivalent** is calculated from the weight percentage of ferrite-forming elements (Cr, Si, Mo, Nb, W)

- **Cr equivalent** = $(Cr) + 2(Si) + 1.5(Mo) + 5(V) + 5.5(Al) + 1.75(Nb) + 1.5(Ti) + 0.75(W)$

Ni equivalent is calculated from the weight percentage of austenite-forming elements (C, Ni, Mn, Cu, N).

- **Ni equivalent** = $(Ni) + (Co) + 0.5(Mn) + 0.3(Cu) + 25(N) + 30(C)$

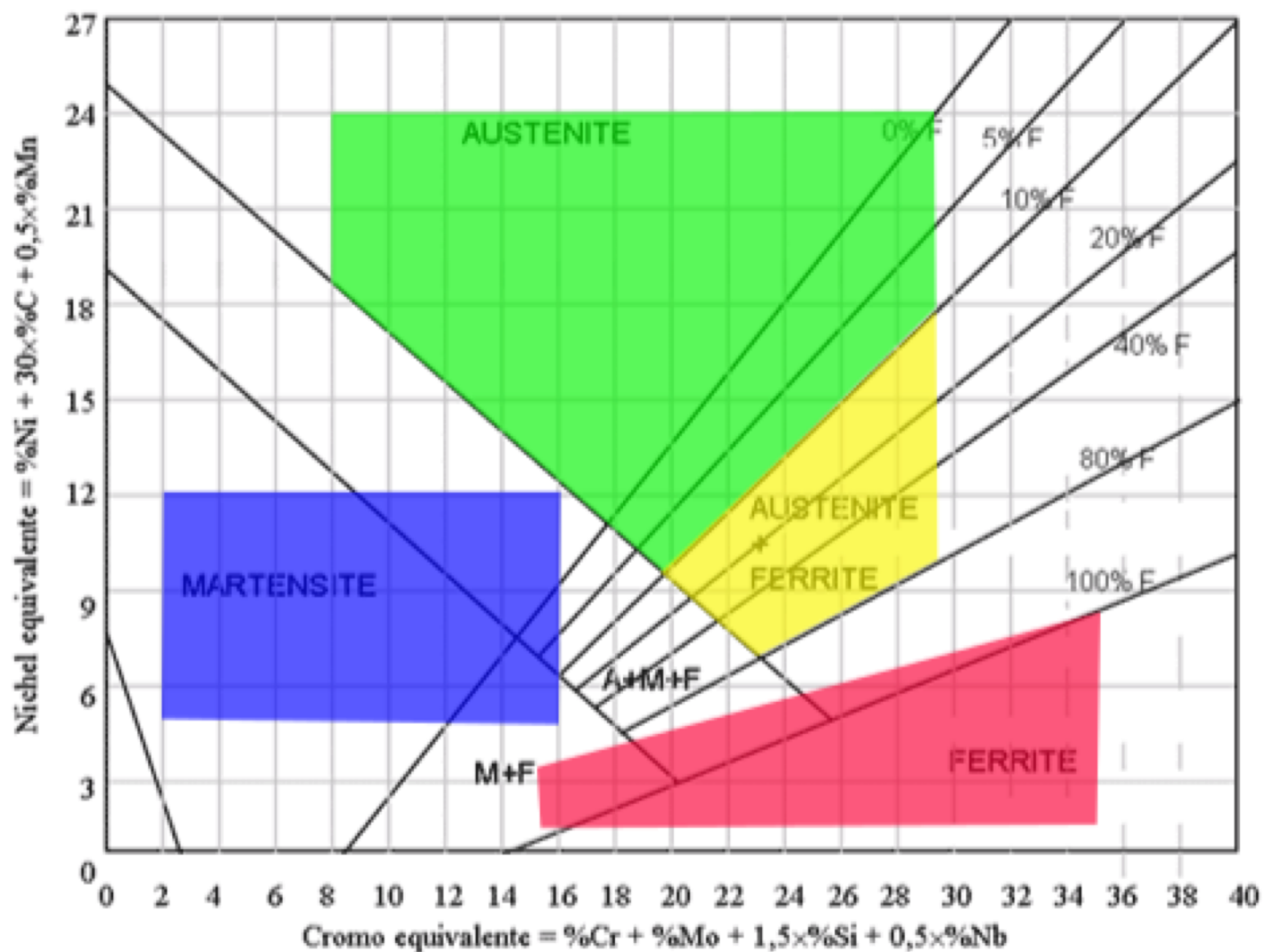


Diagramma di Shaeffler semplificato

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1.5 \%Si + 0.5 \%Nb$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 \%C + 0.5 \%Mn$$

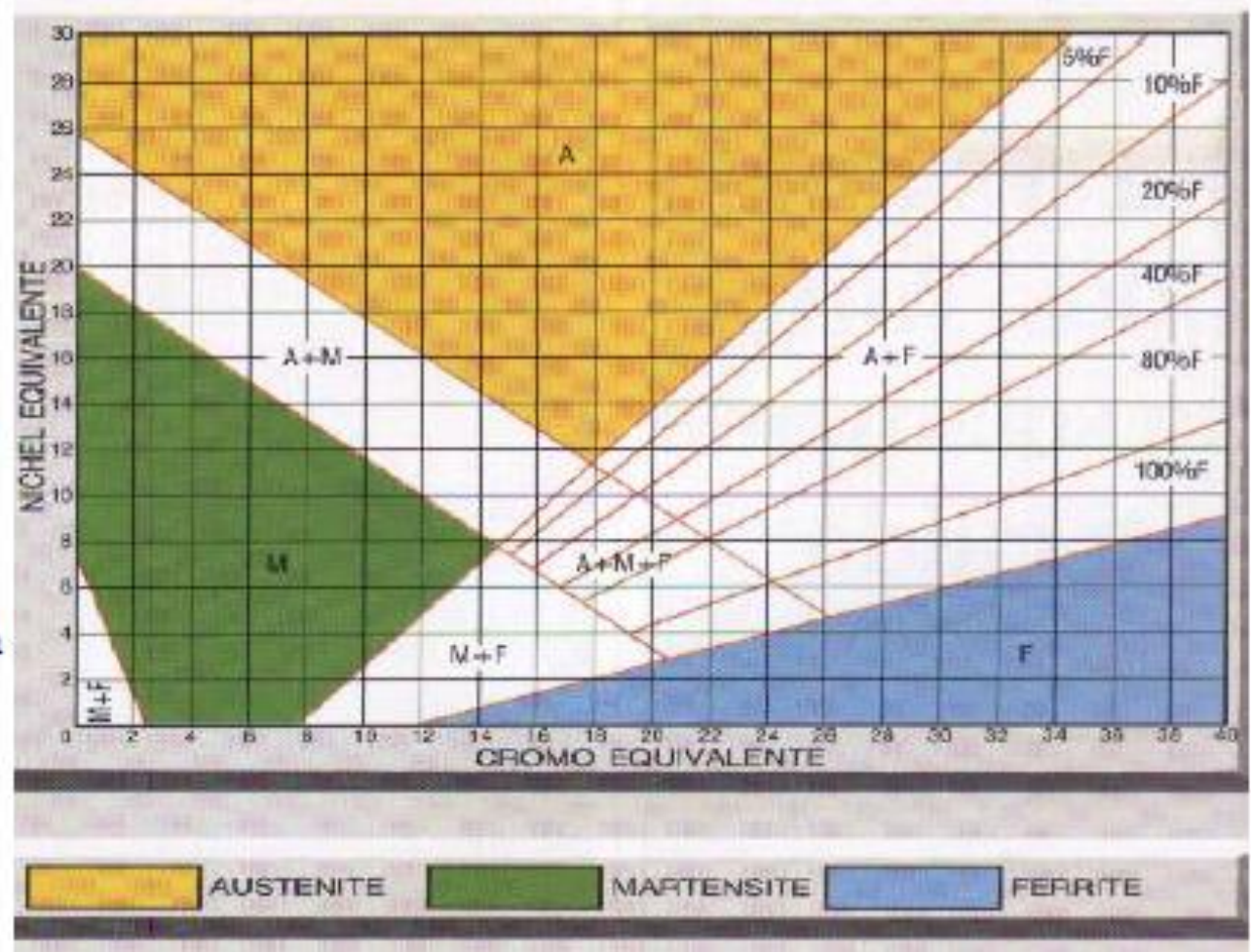


Figura 1.16 – Diagramma di Shaeffler semplificato[3]

AISI

- 1) **Acciai austenitici al cromo-manganese-nichel**, designati da tre cifre a partire da una cifra qualificante, che in questo caso è il 2, (**serie 2xx**), mentre le ultime due cifre (xx), servono solamente per distinguere un tipo da un altro
- 2) **Acciai austenitici al cromo-nichel**: serie **3xx**, in analogia con quanto menzionato sopra
- 3) **Acciai ferritici e martensitici al solo cromo**: serie **4xx**

Steel	% C	% Cr	% Ni	Others	Tensile Strength (psi)	Yield Strength (psi)	% Elongation	Condition
Austenitic:								
201	0.15	17	5	6.5% Mn	95,000	45,000	40	Annealed
304	0.08	19	10		75,000	30,000	30	Annealed
					185,000	140,000	9	Cold-worked
304L	0.03	19	10	2.5% Mo	75,000	30,000	30	Annealed
316	0.08	17	12		75,000	30,000	30	Annealed
321	0.08	18	10		85,000	35,000	55	Annealed
347	0.08	18	11	0.8% Nb	90,000	35,000	50	Annealed
Ferritic:								
430	0.12	17			65,000	30,000	22	Annealed
442	0.12	20			75,000	40,000	20	Annealed
Martensitic:								
416	0.15	13		0.6% Mo	180,000	140,000	18	Quenched and tempered
431	0.20	16	2		200,000	150,000	16	Quenched and tempered
440C	1.10	17		0.7% Mo	285,000	275,000	2	Quenched and tempered
Precipitation hardening:								
17-4	0.07	17	4	0.4% Nb	190,000	170,000	10	Age-hardened
17-7	0.09	17	7	1.0% Al	240,000	230,000	6	Age-hardened

		C	Cr	Ni	Mo	N	R (MPa)	A (%)
Austenitici	AISI 304	0.06	19	9	-	-	586	55
	AISI 302	0.15	18	9	-	-	620	50
	AISI 316	0.06	17	12	2.5	-	620	50
	AISI 304L	0.03	19	10	-	-	517	55
	AISI 316L	0.03	17	12	2.5	-	517	50
Ferritici	AISI 430	0.12	17	-	-	-	517	30
Martensitici	AISI 410	0.15	12	-	-	-	1310	15
Duplex	23-04	0.02	18	4	-	0.10	700	25
	22-05	0.02	22	5.5	3	0.14	800	25
	25-07	0.02	25	7	4	0.25	920	20

A simple classification of the stainless steels is:

Hardenable alloys

1. **12-14 % Cr**, whose mechanical properties are largely dependent on the **carbon content**. High strength is combined with considerable corrosion resistance

2. **Secondary hardening**, 10-12% Cr, 0.12% C, with small additions Mo, V, Nb, Ni; a steel with ultimate stress of 927 MPa is used for gas turbine blades.

3. **High chromium steel** 17% Cr, 0.15% C, 2.5% Ni (431 S29). It has a higher resistance to corrosion. It is used for pump shafts, valves and fittings subjected to high temperature and high-pressure steam, but is unsuitable for acid conditions.

4. **High carbon**, 0.8 C, 16.5 Cr, 0.5 Mo steel (oil quenched at 1025°C and tempered at 100 C to give hardness of 700 HB) is used for stainless ball bearings and instruments such as scalpels.

Ferritic iron

16/18% Cr rustless iron with low carbon content

It has high resistance to corrosion but low impact and cannot be refined by heat-treatment alone. Prolonged service at 480°C can cause embrittlement.

25/30% Cr for furnace parts, resistant to sulphur compounds. Forms sigma phase additions of Nb and Mo prevent excessive grain growth.

Austenitic steels

1. Plain 18/8 Austenitic Steels,
2. Soft Austenitic,
3. Decay-proof Steel,
4. Special Purpose Austenitic Steels,
5. High Manganese Steel,
6. Heat-resisting Steels,
7. Precipitation-hardening high tensile steels
 - a) martensitic,
 - b) Semi Austenitic
 - c) Austenitic,

Effects of Chromium and Nickel

It will be readily appreciated that **chromium** is the chief alloying element in iron and steel for inhibiting corrosion.

This resistance is not due to the inertness of the chromium, for it combines with oxygen with extreme rapidity, but the oxide so formed is very thin and stable, continuous and impervious to further attack.

This property is, fortunately, conferred upon its solid solution in iron, becoming very marked as the amount exceeds 12 % in low carbon steels.

Thus, in oxidising environments, such as nitric acid, the high chromium steel is initially attacked at the same rate as ordinary plain steel, but it rapidly builds up an oxide film, known as a self-healing passive-film, which efficiently protects the underlying metal.

Nickel has a low solubility in these acids and thus, with 8 to 10 % of nickel in addition to chromium, the steel is immune from attack by nitric acid and the resistance to the other acids is markedly increased. **Hence it is very evident why the 18/8 steels have such extensive uses.** Their resistance to particular acids have been further improved by additions of elements such as **molybdenum and copper.**

Martensitic stainless steels are not as corrosion resistant as the other two classes, but are extremely strong and tough as well as highly machinable, and can be hardened by heat treatment.

They contain 11.5 to 18% Cr and significant amounts of C 0.1-0.65%

The high carbon enables the material to be hardened by heating to a high temperature, followed by rapid cooling (quenching).

Martensitic types offer the ideal combination of corrosion resistance and superior mechanical properties, as produced by heat treatment to develop maximum hardness, strength and resistance to abrasion and erosion.

The martensitic grades are usually sold in the soft state. This allows the customers to cut or form the parts before they are thermally hardened. End uses include cutlery, scissors, surgical instruments, wear plates, garbage disposal shredder lugs, and industrial knives.



Acciai inossidabili martensitici

Gli acciai inossidabili martensitici sono acciai al solo cromo (11-19%), in modo tale da avere resistenza a corrosione adeguata, contenenti a volte anche piccole quantità di altri elementi quali ad esempio il Ni (in quantità però non superiori al 2.5%). I tenori di carbonio invece possono variare (0.08-1.2%), ma sono comunque maggiori di quelli presenti negli altri inox.

Vantaggi: elevata resistenza meccanica, ferromagnetismo.

Svantaggi: minor resistenza alla corrosione rispetto agli altri inox, e il fatto di essere suscettibili ad infragilimento ad idrogeno per via dell' alta durezza.

-acciai AISI 403 e 410: sono acciai con **basso tenore di carbonio**, in genere tra 0.08-0.15%, possiedono allo stato ricotto buone possibilità di formatura a freddo e anche una discreta lavorabilità alle macchine utensili per asportazione di truciolo. Questi tipi di acciai sono in genere utilizzati per costruire: viti autofilettanti, forbici, coltelli monoblocco, canne per armi da fuoco, palette per turbine a vapore

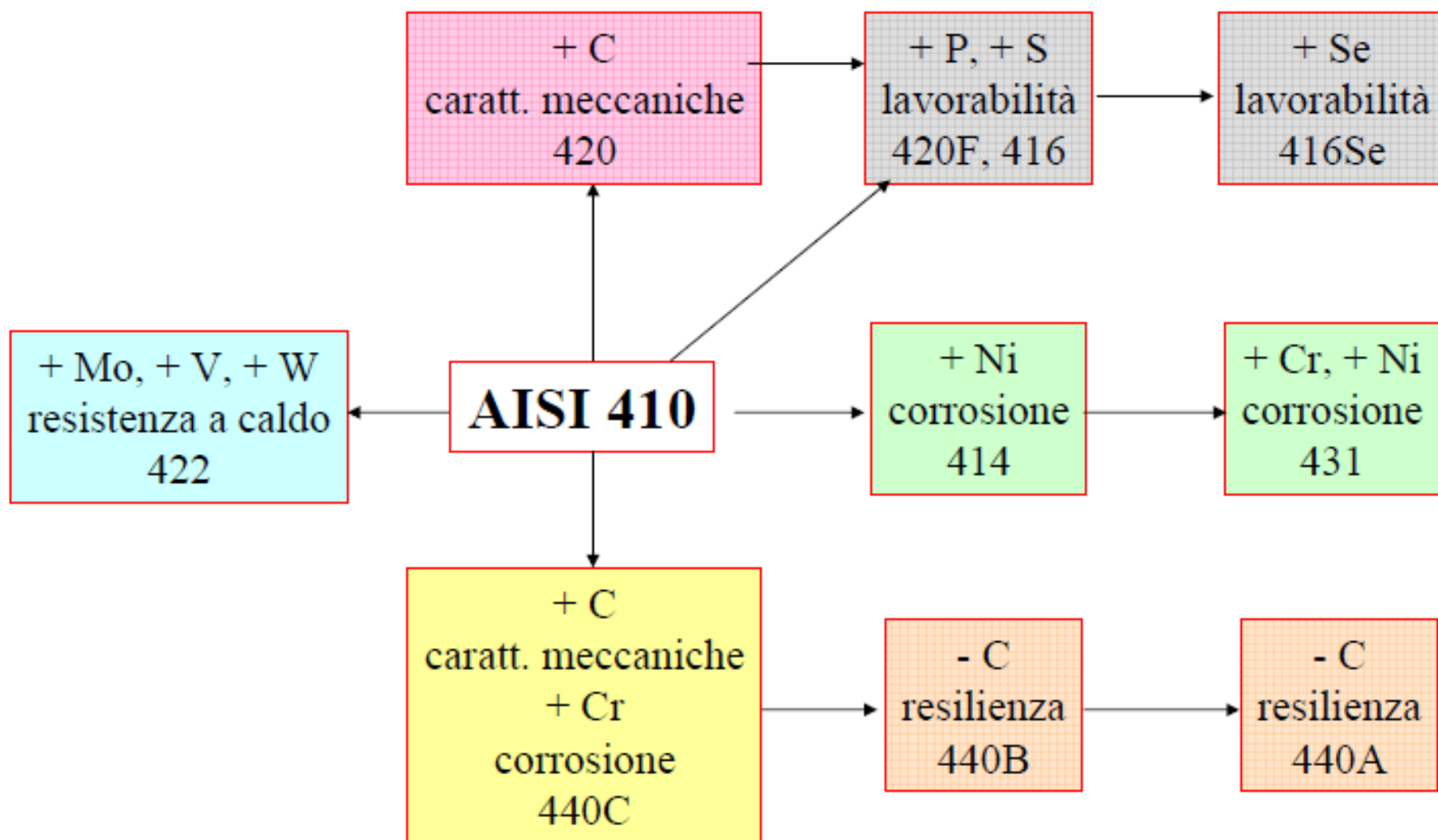
- acciaio AISI 420: questo acciaio ha un contenuto **intermedio di carbonio**, in genere minore o uguale al 30%, ed è proprio in base al contenuto di carbonio, che dopo un adeguato trattamento termico di tempra, hanno la possibilità di raggiungere valori di durezza abbastanza elevati, insieme a buone caratteristiche di tenacità. Possibili esempi di impiego sono: lame e coltelli, degli strumenti chirurgici, per attrezzi manuali (cacciaviti, alberi per pompe e per valvole)

acciai AISI 414 e 431: sono acciai che contengono una quantità di **Ni tra 1.25-2.5%**, oltre a maggiori tenori di cromo. Hanno la maggiore resistenza alla corrosione con elevata resistenza meccanica ed elevata durezza. I possibili impieghi possono essere: alberi portaelica, molle, viti, giranti per le centrifughe delle macchine scrematrici del latte, macchinari per l'industria

- **acciai AISI 440A, 440B, 440C:** sono gli inox **martensitici con il più elevato tenore di Cr, circa il 18%, ed elevate percentuali di carbonio (1.2%)**. *Questa composizione comporta la formazione di microstrutture a base di martensite e di carburi, che incrementano durezza e resistenza all'usura.* Gli impieghi connessi con queste proprietà sono tipicamente: strumenti siderurgici ed odontoiatrici, cuscinetti a sfere, blochetti di riscontro, coltelleria speciale

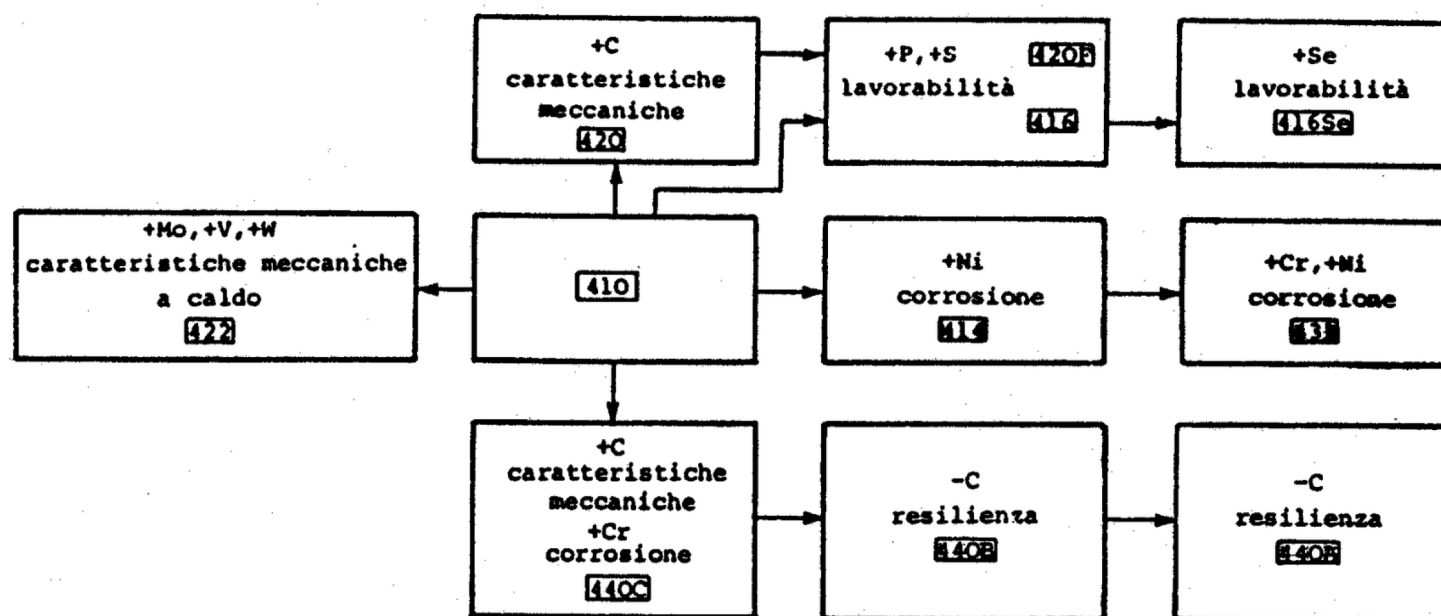
Le **caratteristiche meccaniche** degli acciai inossidabili martensitici, per temperature inferiori alla temperatura ambiente, **si evidenzia un abbassamento della tenacità**. Negli inox martensitici il passaggio da una frattura di tipo duttile a una di tipo fragile si manifesta a temperature tanto più basse, quanto minori sono le quantità di ferrite o di altre strutture intermedie in esse contenute. Ed è per questo motivo, che quando questi inox sono posti a temperature basse (cioè inferiori a 0 °C), è necessario eseguire un trattamento di bonifica, producendo una microstruttura di martensite rinvenuta.

Ad **elevate temperature** invece gli acciai inossidabili martensitici, hanno buone caratteristiche resistenziali a caldo fino a temperature di 650°C, e hanno buone caratteristiche di resistenza all'ossidazione che permette il loro uso nella costruzione di palettature per turbine a vapore



[Print Page](#)Note: Print in
landscape**MARTENSITIC STAINLESS STEELS - CHEMICAL COMPOSITION**

European Designation EN 10088-2 1995		Former BS Standard	American		European Designations chemical composition (% weight)									
Number	Name	BS 1449-2 1983 nearest fit	AISI nearest fit	ASTM UNS nearest fit	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Mo	Others
1.4005	X12 Cr 13	410S21	410	S 41000	0.08-0.15	1.00	1.50	0.040	0.015	11.50 - 13.50	0.75	-		
1.4028	X30 Cr 13	420S45	420	S 42000	0.26 - 0.35	1.00	1.50	0.040	0.015	12.00 - 14.00	-	-	-	
1.4122	X39 Cr Mo 17-1	-	-	-	0.33	1.00	1.50	0.040	0.015	15.50 - 17.50	1.0	-	0.80 - 1.30	-

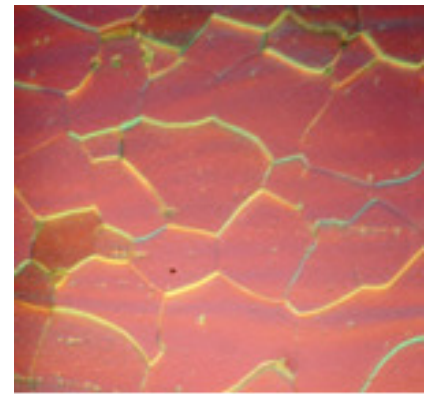


Modifiche dell'acciaio inossidabile martensitivo
base AISI 410, per ottenere proprietà particolari.

Ferritic 12 - 30% Cr, α at all T

Advantages

- Cheap (no Nickel)
- Slightly less corrosion resistance than austenitic
- Less susceptible to stress corrosion cracking (SCC)



Ferritic Microstructure
Courtesy of Galokumpu

Restricted use because

- Lack of ductility:
poor formability
- Notch sensitivity
- DBTT BCC
- Poor weldability
no phase change: large g.s. in HAZ can reduce steel toughness
- Low C solubility: easy carbide formation and sensitivity
use low C grades or stabilized grades Ti/Nb

Acciai inossidabili ferritici

Questo tipo di acciai inox è costituito da leghe Fe-Cr-C, eventualmente con lievi aggiunte di altri elementi come il **Mo**. Gli acciai ferritici presentano un tenore di **Cr compreso tra 10.5-30%** e **tenori di carbonio molto bassi, solitamente al disotto dello 0.1%**. Su questi acciai è possibile applicare lavorazioni per deformazione a freddo (trafilatura, laminazione, ecc.), atte a generare un incrudimento, per aumentare le caratteristiche meccaniche. Tra i tipi di acciai inossidabili ferritici più usati si possono ricordare:

- I. **AISI 405**, che contiene in lega l'**Al oltre al Cr**, studiato per ottenere buone caratteristiche di tenacità nelle strutture saldate;
- II. **AISI 409**, denominato anche "muffler grade", facilmente lavorabile per deformazione plastica a freddo e che dà luogo a saldature abbastanza tenaci. E' stato studiato per la realizzazione di silenziatori degli scarichi per autovetture

AISI 430, il tipo di acciaio ferritico più diffuso, è facilmente lavorabile a freddo, presenta buone caratteristiche di resistenza alla corrosione sia a temperatura ambiente, sia a temperature anche più elevate. **Molto impiegato nell'industria automobilistica, in quella degli elettrodomestici e in quella chimica;**

AISI 434, derivazione del 430, però con aggiunta di **Mo**, così da migliorare le caratteristiche di resistenza alla corrosione. Viene impiegato nella costruzione di particolari automobilistici;

AISI 436, è sempre una derivazione del 430, con aggiunta di **Mo e di Nb**, in modo da migliorare la resistenza alla corrosione e la resistenza al calore;

AISI 442, è un acciaio con **elevato tenore di cromo**, che conferisce particolari caratteristiche di resistenza all'ossidazione al caldo, per questo utilizzato in parti di forni e di camere di combustione;

AISI 446, acciaio ferritico con il maggiore contenuto di cromo, molto resistente all'ossidazione a caldo fino a 1200°C. Il suo settore di utilizzo generalmente è un settore ad alte temperature, come: stampi per vetro, recuperatori di calore, parti di forni;

Standard ferritic stainless steel

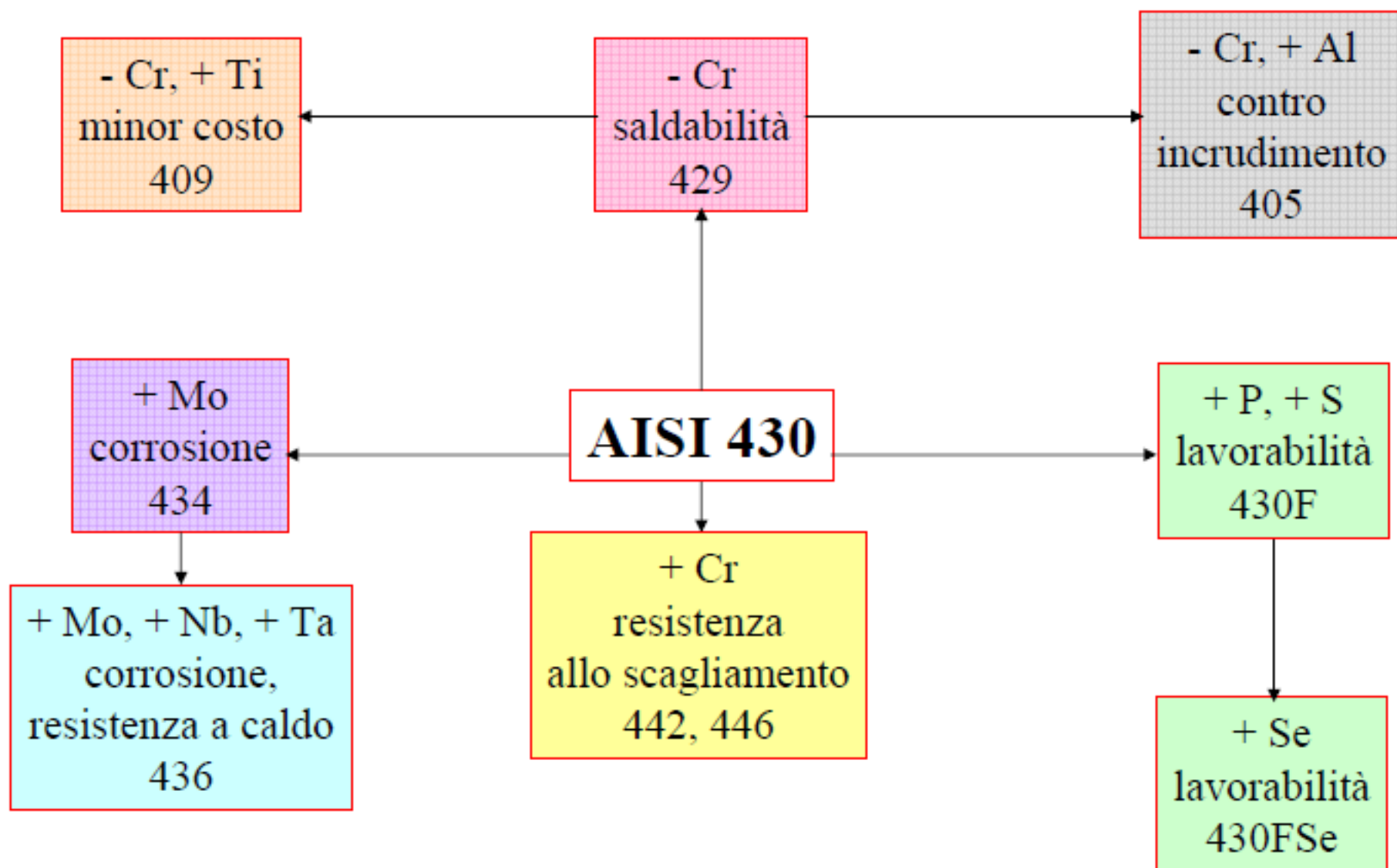
- Relatively low toughness at low temperature and poor weldability (due to large grain size)
 - limited acceptance for structural applications

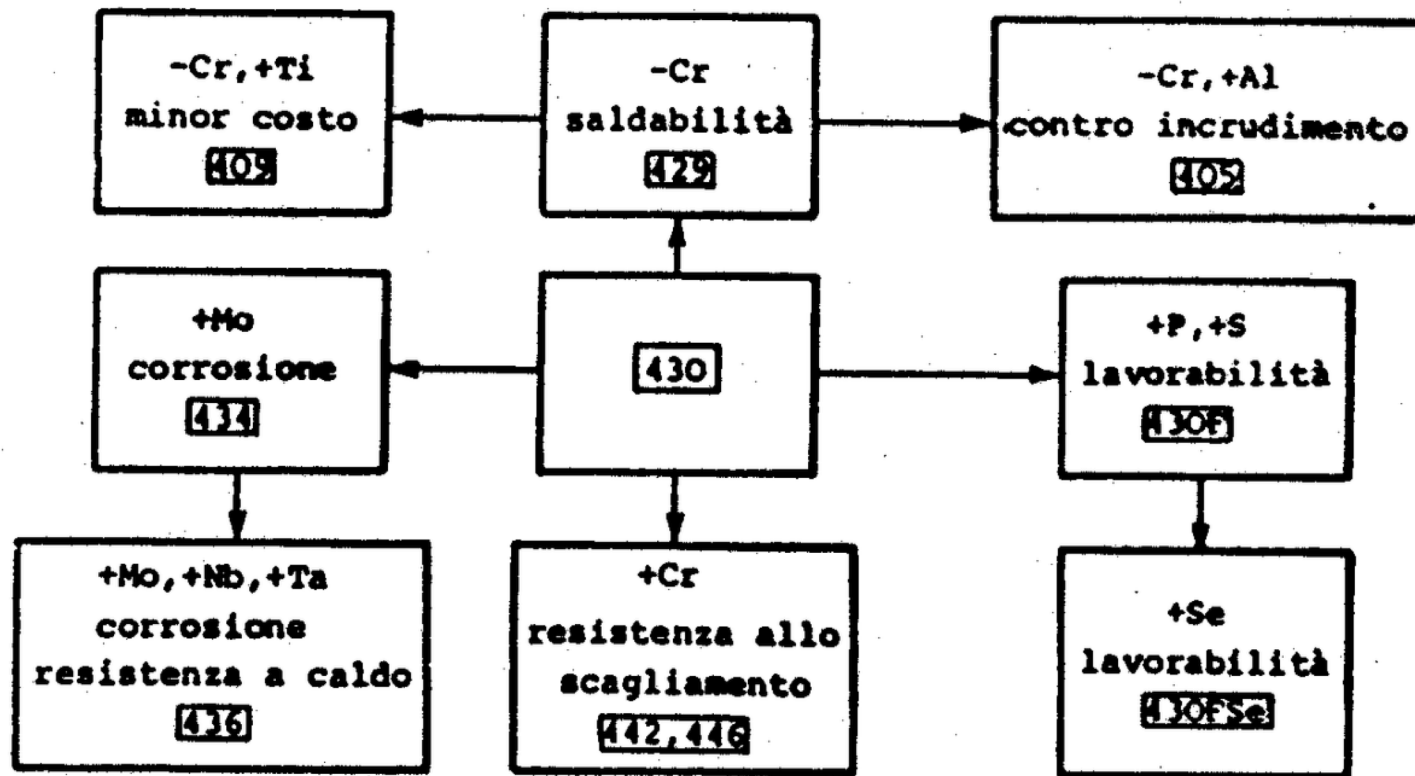
Le caratteristiche meccaniche a temperature inferiori a quella ambiente, mostrano che gli inox ferritici sono i meno adatti tra gli inossidabili agli impieghi a queste temperature. Infatti, a temperature appena inferiori a quella ambiente, si verifica un brusco abbassamento della tenacità.

- Used mainly in non-structural applications, such as automotive, appliance and luggage trim which require good resistance to corrosion and bright highly polished finishes

Vantaggi	Svantaggi
<ul style="list-style-type: none"> .buona resistenza alla corrosione, superiore a quella dei martensitici, ma inferiore agli austenitici . magnetici . buona deformabilità . meno costosi degli austenitici . più resistenti alla corrosione sotto tensione da cloruri, rispetto agli austenitici 	<ul style="list-style-type: none"> .presenza di temperatura di transizione fra comportamento duttile e fragile in prove di resilienza .suscettibili ad infragilimento ad idrogeno .saldabili,ma con tendenza all'ingrossamento dei grani

Tabella 1.3 Analisi dei vantaggi e svantaggi degli inox ferritici ^[2]





Modifiche dell'acciaio inossidabile ferritico base AISI 430, per ottenere proprietà particolari.

Austenitic

The commonest austenitic steel is so-called 18/8 containing around 18% **Cr** and 8% **Ni**

It has the lowest Ni content concomitant with a fully austenitic structure.

18/8 stainless steel owes its wide application to its excellent general resistance to corrosive environments. However, this is substantially improved by increasing the Ni content, and increasing the Cr gives greater resistance to intergranular corrosion.

The austenitic steels are not very strong materials. Typically their 0.2% proof stress is about 250 MPa and the tensile strength between 500 and 600 MPa. However, austenitic steels possess very good ductility with elongations of about 50% in tensile tests.

Austenitic steels are prone to stress corrosion cracking, particularly in the presence of Cl^- ions where a few ppm can sometimes prove disastrous.

This is a type of failure which occurs in some corrosive environments under small stresses, either deliberately applied or as a result of residual stresses in fabricated material.

Type 316 steel contains 2-4% Mo, which gives a substantial improvement in general corrosion resistance, particularly in resistance to pitting corrosion, which can be defined as local penetrations of the corrosion resistant films and which occurs typically in chloride solutions.

Recently, some resistant grades with as much as 6.5% Mo have been developed, but the Cr must be increased to 20% and the Ni to 24% to maintain an austenitic structure.

Corrosion along the grain boundaries can be a serious problem, particularly when a high temperature treatment such as welding allows precipitation of Cr_{23}C_6 in these regions. To combat this effect some grades of austenitic steel, are made with $\text{C} < 0.03\%$ and designated “L”. Alternatively, Nb or Ti is added in excess of the stoichiometric amount to combine with C

Acciai inossidabili austenitici

Gli acciai austenitici sono quelli che, **oltre al Cr, (16-28%), contengono Ni (6-32%) e tenori di carbonio molto bassi, al disotto dello 0.15%.**

Questi acciai si possono classificare in due gruppi:

- gli austenitici al cromo-nichel**
- e quelli al cromo-manganese-nichel.**

Il primo di questi due gruppi, è quello più importante, poichè ad esso appartengono la maggior parte degli acciai inossidabili comunemente adottati ed è formato da leghe Fe-C-Cr-Ni, con l'aggiunta di altri elementi quali: Mo, Ti, Nb ecc. In questi acciai sono presenti quantità di carbonio comprese tra valori inferiori allo 0.03% e valori dell'ordine di 0.25%, cromo in quantità tra 17% e 26%, e nichel tra il 7% e 22%

Proprietà comune a tutti gli acciai stabilizzanti è quella di evitare la precipitazione dei carburi (fenomeno di sensibilizzazione), nell'intervallo di temperatura tra 450°C e 850°C, in virtù della presenza di elementi stabilizzanti come il titanio e il niobio.

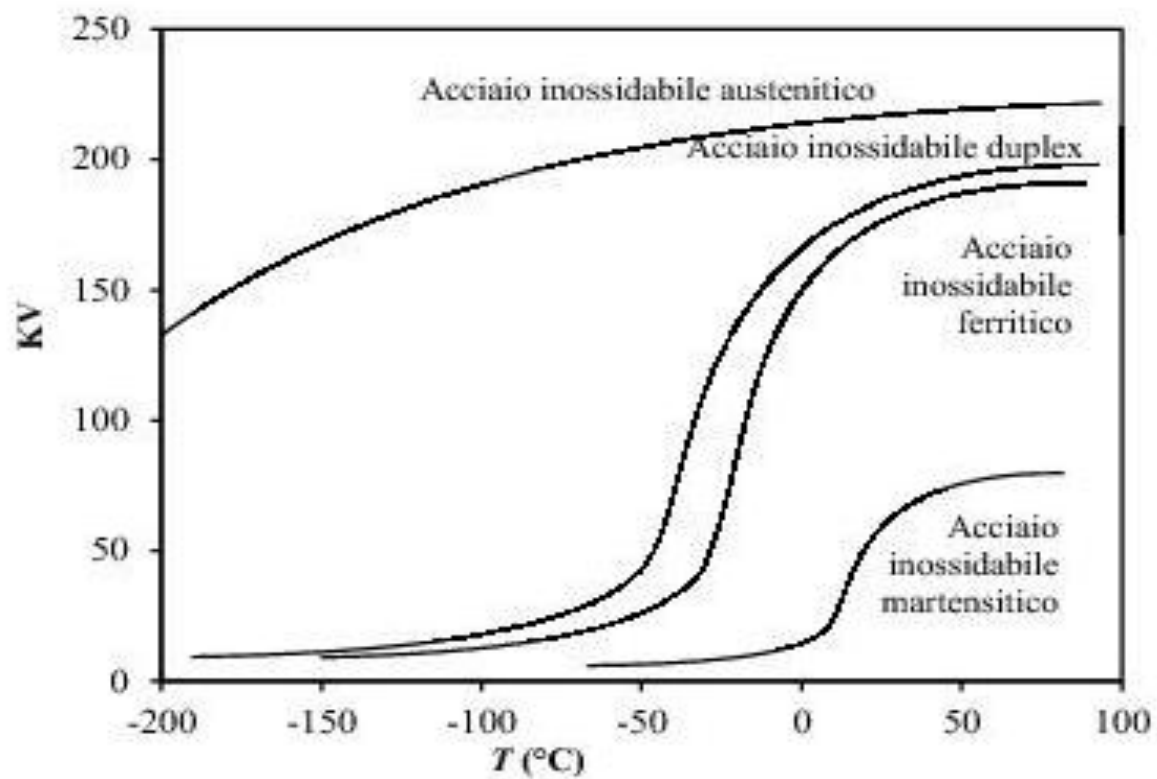
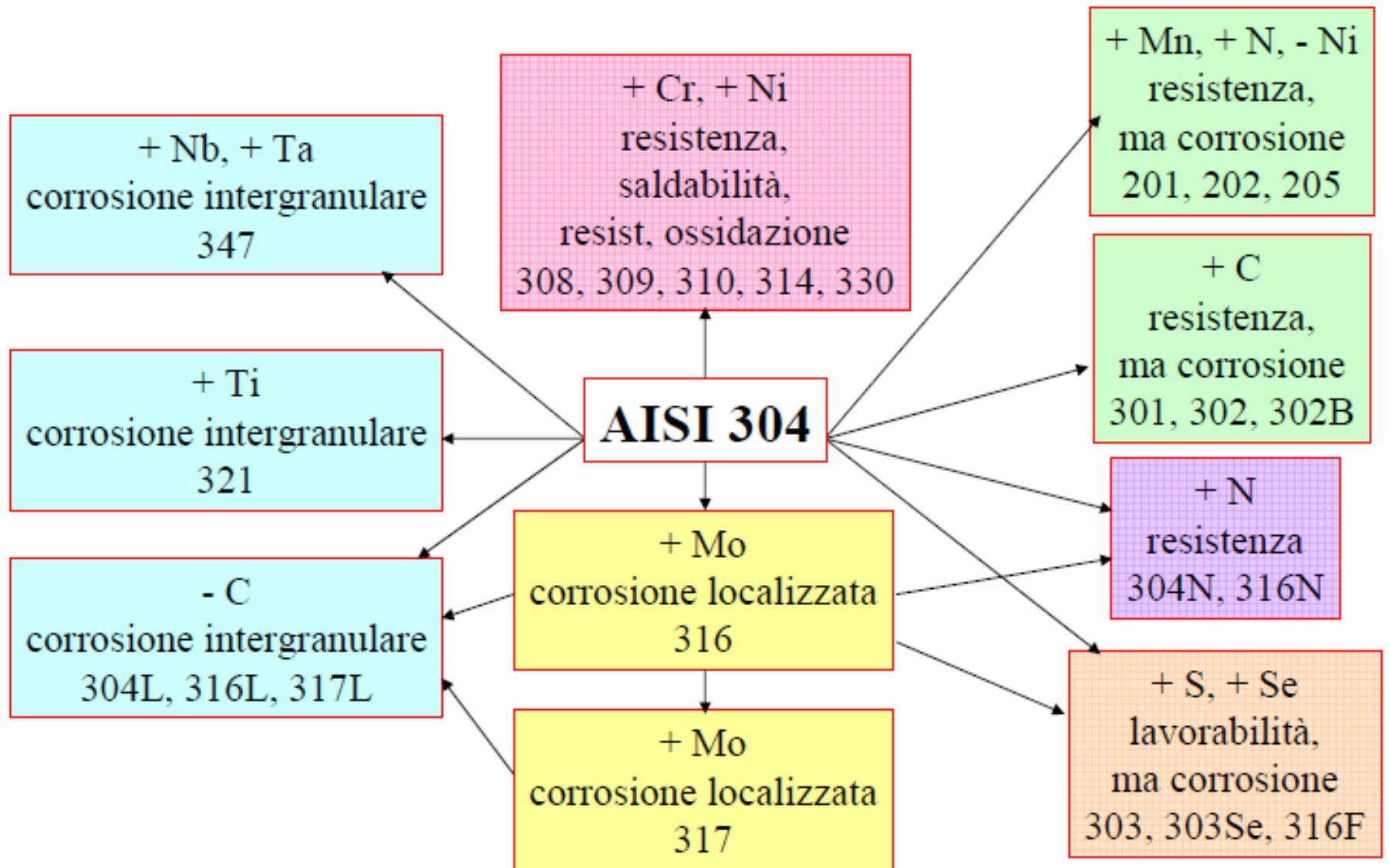
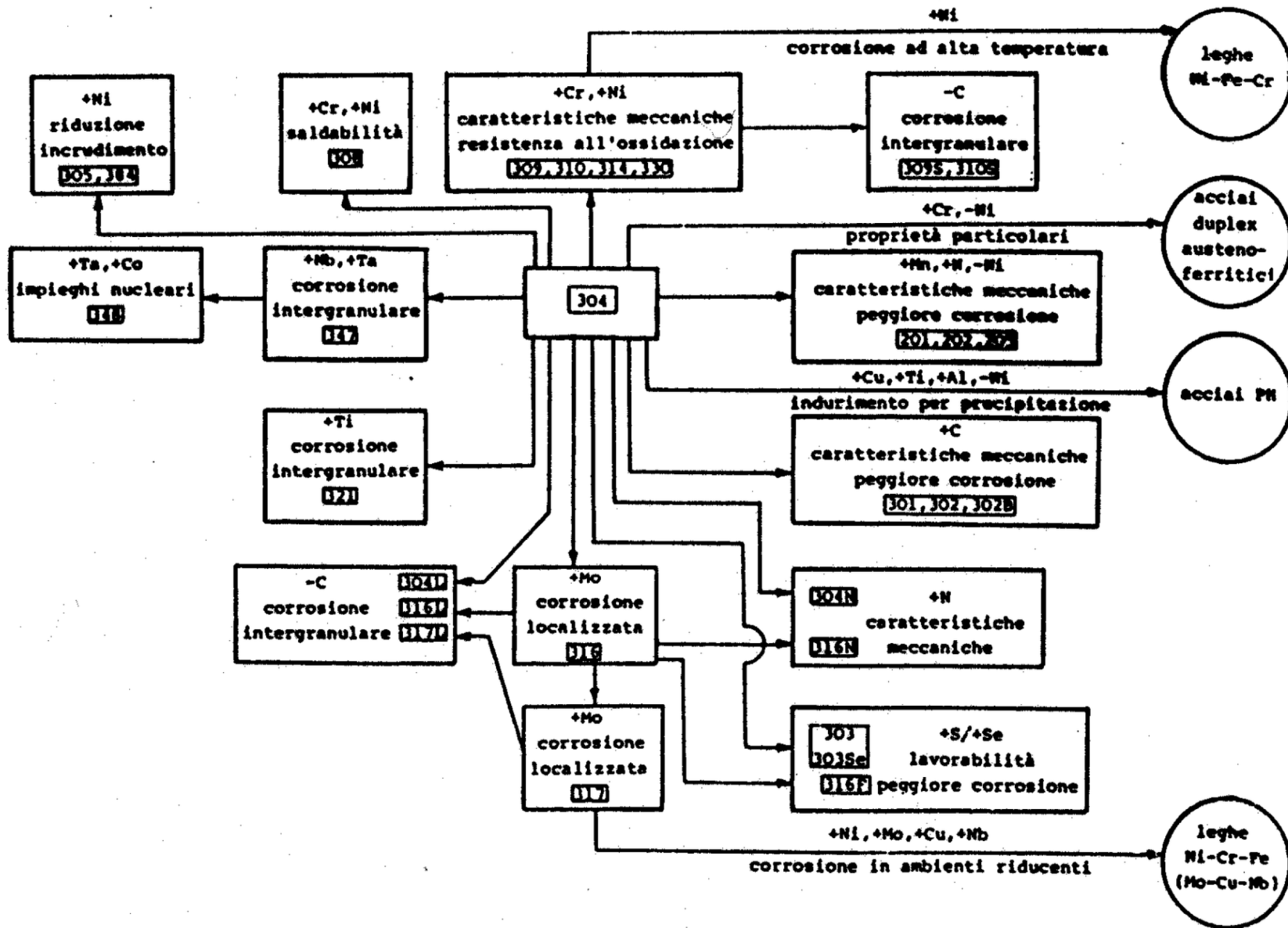


Figura 1.5 Andamento della resilienza negli acciai inox al variare della temperatura





Duplex stainless steels

Between the austenite and ferrite phase fields there is a ($\alpha+\gamma$) region which can be used to obtain two-phase or **duplex** structures in stainless steels.

The structures are produced by having the correct balance between α forming elements (Mo, Ti, Nb, Si, Al) and the γ forming elements (Ni, Mn, C and N).

To achieve a duplex structure, it is normally necessary to increase the Cr content to above 20%. However the exact proportions of ($\alpha+\gamma$) are determined by the heat treatment. It is clear from consideration of the γ loop section of the equilibrium diagram, that holding in the range 1000-1300°C will cause the ferrite content to vary over wide limits.

The usual treatment is carried out between 1050 and 1150°C, when the ferrite content is not very sensitive to the subsequent cooling rate.

The duplex steels are stronger than the simple austenitic steels, partly as a result of the two-phase structure and also because this also leads normally to a refinement of the grain size. Indeed, by suitable thermomechanical treatment between 900°C and 1000°C, it is possible to obtain very fine microduplex structures which can exhibit superplasticity, i.e. very high ductilities at high temperatures, for strain rates less than a critical value.

Typically twice the yield of austenitic stainless steels. Minimum Specified UTS typically 680 to 750 N/mm² . Elongation typically > 25%.

A further advantage is that duplex stainless steels are resistant to solidification cracking, particularly that associated with welding. While the presence of ferrite may have an adverse effect on corrosion resistance in some circumstances, it does improve the resistance of the steel to transgranular stress corrosion cracking as the ferrite phase is immune to this type of failure.

The main problem with Duplex is that it very easily forms brittle intermetallic phases, such as Sigma, Chi and Alpha Prime.

These phases can form rapidly, typically 100 seconds at 900°C.

Prolonged heating in the range 350 to 550°C can cause temper embrittlement. For this reason the maximum recommended service temperature for duplex is about 280°C.

Duplex stainless steels have been used extensively in the **onshore** and **offshore** sectors of the oil and gas industry for over a decade. Another important areas of duplex stainless steel applications is **shipbuilding**. Duplex grades have been utilised primarily for two reasons:

- their corrosive resistance to the various corrosive media found in onshore/offshore environments, e.g. CO₂, H₂S, chlorides, low pH
- their increased strength levels

Acciai duplex

Gli acciai duplex sono detti anche austeno-ferritici o *dual phase* e, sono caratterizzati da un contenuto di **cromo maggiore del 16%**, **associato a nichel e molibdeno** ($\text{Cr}=18\text{-}28\%$; $\text{Ni}=4\text{-}6\%$, $\text{Mo}=1.5\text{-}3\%$).

L'evoluzione nell'impiego di questi acciai è principalmente da associare alle elevate caratteristiche meccaniche (carico di snervamento doppio rispetto agli acciai austenitici) ed al miglior comportamento nei confronti della corrosione sotto tensione e per vaiolatura. Le caratteristiche meccaniche e fisiche possono essere influenzate, a parità di composizione chimica, andando a **dosare il rapporto tra ferrite e austenite**. Questo rapporto, che in genere si aggira tra il 50/50% e può oscillare da 30/70% a 60/40%, influenza il comportamento seguendo le caratteristiche della struttura dominante, nel senso che aumentando il contenuto di ferrite si riducono le caratteristiche meccaniche, aumentando invece il contenuto di austenite si riduce la resistenza alla tensocorrosione.

Gli acciai inossidabili austeno-ferritici sono indicati in quelle applicazioni dove sia necessaria una buona saldabilità, elevate caratteristiche meccaniche e resistenza alla corrosione in ambiente difficili come quelli fortemente acidi e in acqua di mare. Le caratteristiche meccaniche a temperatura ambiente sono maggiori di quelle dei ferritici, la resistenza a caldo è intermedia tra quella dei ferritici e degli austenitici ed infine questi acciai presentano anche buone caratteristiche di resistenza all'ossidazione a caldo fino a 1100 C. Tra i limiti di questi inox, si può ricordare invece l'elevato costo e la possibile fragilità a caldo

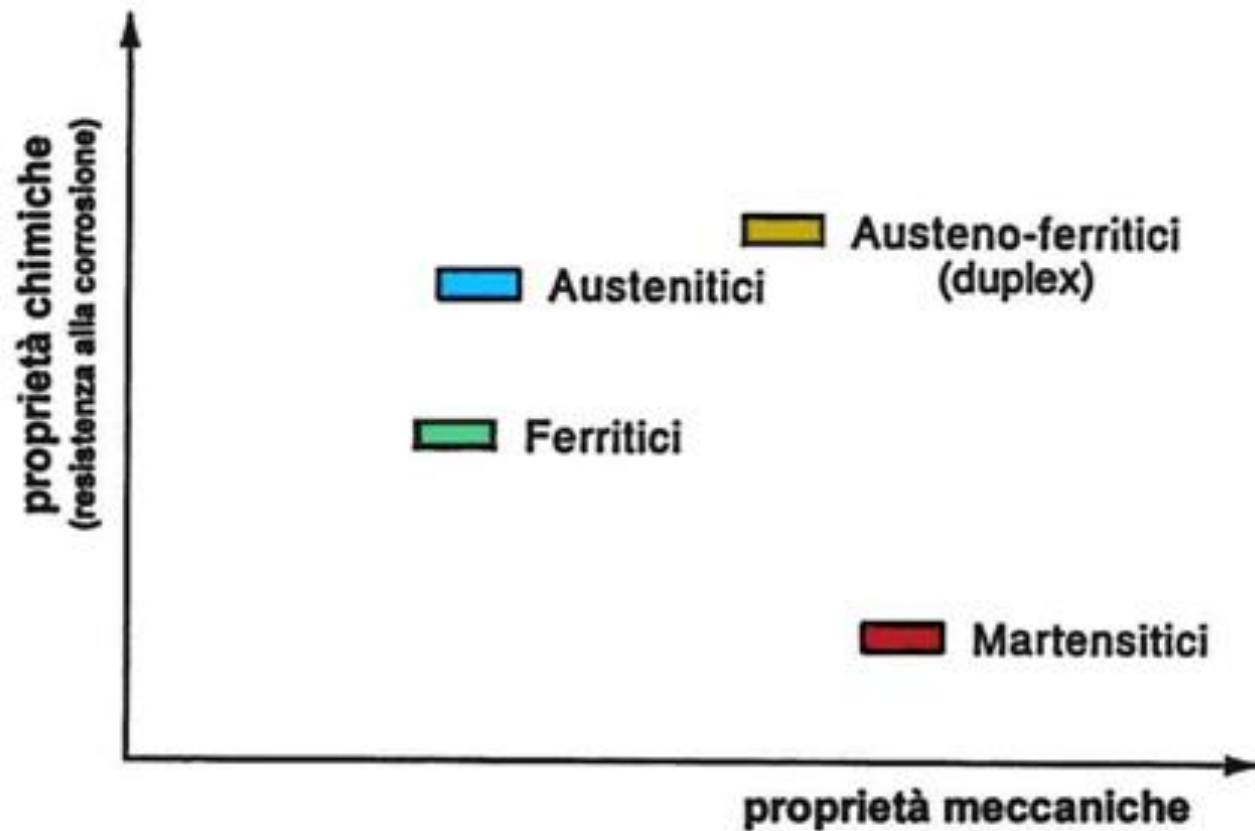


Figura 1.6 Confronto fra acciai inox in termini di resistenza a corrosione e proprietà meccaniche

Question: *"I'm in the city bus business near Montreal, Canada. The new buses that we bought have a ferritic and martensitic stainless steel structure - a combination of 410, 304 and 204. The structure is essentially made of tubular HSS. After 3 months of use, the stainless steel structure began to rust(during winter,here there is a lot of calcium on the road). Should I be concerned about that? Usually a bus should last 16 years. Do we have to do something to protect the structure as we do with a carbon steel structure? Or will the rust stay at a superficial level? What details do you need to be able to tell if the 41003 stainless steel will continue to corrode or not? Which conditions will affect the corrosion of the 41003?"*

Answer: You have referred to three different stainless steels comprising the bus structure, all with different corrosion resistances. Of the three, 410 should be the least resistant to corrosion pitting. Without more details, it is not possible to tell for certain whether the steels will continue to corrode or not. However, given the right conditions, the 410 may experience continued weight loss with time. Information needed includes detailed knowledge of the environment, i.e., duration and extent of exposure, wet/dry cycles, temperature, exposure to salts, type of salts etc.(more than can typically be done justice in a discussion forum format). The anticipated most aggressive corrosive species are chloride salts. It should be understood that the presence of water is required.